

# Bemerkungen über die Wasserstoff-Eigenfunktionen in der Diracschen Theorie

Von H. A. BETHE  
Cornell University, Ithaca, N.Y., USA

(Z. Naturforschg. 3a. 470—477 [1948]; eingegangen am 4. August 1948)

Der Virialsatz in der Diracschen Theorie wird auf einfache Weise bewiesen und daraus abgeleitet, daß der Erwartungswert des Diracschen Operators  $\beta$  für einen gebundenen Zustand im Coulomb-Feld gleich  $W/m c^2$  ist. Die Diracschen Eigenfunktionen im Impulsraum werden berechnet, sowohl für positive wie für negative Energie. Die letzteren sind von der Größenordnung  $\alpha^3$ , verglichen mit den positiven Komponenten, wo  $\alpha$  die Feinstrukturkonstante ist; die Gesamtwahrscheinlichkeit für negative kinetische Energie ist von der Größenordnung  $\alpha^5$ . Die Mittelwerte von potentieller und kinetischer Energie werden bis einschließlich Größen von der Ordnung der Feinstruktur berechnet, ohne Benutzung expliziter relativistischer Eigenfunktionen.

Einer der ersten Erfolge der Diracschen Theorie war die Ableitung der Sommerfeldschen Formel für die Wasserstoff-Feinstruktur. Seit kurzem ist das Interesse an den Diracschen Eigenfunktionen für Wasserstoff wieder neu erweckt worden, und zwar durch die Abweichungen von der Sommerfeldschen Formel, die zuerst von Houston und von Williams und Gibbs gefunden, und neuerdings von Lamb und Rutherford<sup>1</sup> sichergestellt und genau gemessen wurden.

Diese Abweichungen können theoretisch erklärt werden<sup>2,3,4</sup> als die Differenz der Selbstenergie eines im Wasserstoffatom gebundenen Elektrons und eines freien Elektrons mit der gleichen räumlichen Eigenfunktion. Die Selbstenergie des letzteren ist<sup>5</sup>

$$W' = \Delta m c^2 \int \psi^* \beta \psi, \quad (1)$$

wo  $\Delta m c^2$  die Selbstenergie eines ruhenden freien Elektrons ist, und das Integral den Erwartungswert des Diracschen Operators  $\beta$  für den gegebenen Zustand des Wasserstoffatoms darstellt. Wir sind daher an dem Wert dieses Integrals interessiert.

Außerdem sind von Interesse die Erwartungswerte der potentiellen und der kinetischen Energie und anderer Diracscher Operatoren. Mehrere dieser Größen werden für die Berechnung der

<sup>1</sup> Lamb u. Rutherford, Physic. Rev. 72 [1947].  
Dort auch Hinweise auf die ältere Literatur.

<sup>2</sup> H. A. Bethe, Physic. Rev. 72 [1947].

<sup>3</sup> Schwinger, Physic. Rev. 73 [1948].

<sup>4</sup> Notes of the Pocono Conference, April 1948, geschrieben von Wheeler (hektographiert).

Selbstenergie des gebundenen Elektrons benötigt, falls die Rechnung elementar durchgeführt wird; in diesem Fall ist es nötig, die Erwartungswerte genau bis zu Größen von der Ordnung der Feinstruktur zu kennen, d. h. von der Ordnung  $\alpha^2 Ry$ , wo  $\alpha$  die Feinstruktur-Konstante und  $Ry$  die Rydberg-Energie ist. Auch allgemein ist die Kenntnis der Mittelwerte bis zu relativistischer Genauigkeit von Interesse.

Der Mittelwert (1) kann mit Hilfe des Virialsatzes berechnet werden. Für andere Mittelwerte ist es praktisch, die Eigenfunktion im Impulsraum zu benutzen. Diese muß dann sowohl für Komponenten positiver wie negativer Energie berechnet werden; das Resultat ist auch an sich interessant.

## 1. Der Virialsatz

Der Virialsatz der Diracschen Theorie läßt sich überaus einfach ableiten. Wenn  $\vec{r}, \vec{p}, \vec{\alpha}, \beta$ , usw. die übliche Bedeutung haben, gilt die Operator-Gleichung<sup>6</sup>

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} (\vec{p} \cdot \vec{r}) &= \frac{d\vec{p}}{dt} \cdot \vec{r} + \vec{p} \cdot \frac{d\vec{r}}{dt} \\ &= -\vec{r} \cdot \text{grad } V + c \vec{p} \cdot \vec{a}. \end{aligned} \quad (2)$$

Die Diagonalelemente jedes Operators (z.B.  $\vec{p} \cdot \vec{r}$ ) sind aber zeitunabhängig, daher verschwinden die

<sup>5</sup> H. A. Bethe, Bericht für die Solvay-Konferenz 1948.

<sup>6</sup>  $\vec{A} \cdot \vec{B}$  bedeutet das skalare,  $\vec{A} \times \vec{B}$  das vektorielle Produkt der Vektoren  $\vec{A}$  und  $\vec{B}$ .



Diagonalelemente einer zeitlichen Ableitung [z.B. der linken Seite von (2)]. Die Erwartungswerte der rechten Seite sind daher auch Null für jeden stationären Zustand eines Systems.

Wenn wir nun weiter annehmen, daß die potentielle Energie  $V$  proportional  $r^n$  ist ( $r$  der Abstand vom Zentrum), so folgt für alle Diagonalelemente:

$$nV = \vec{c} \cdot \vec{p} \cdot \vec{a}. \quad (3)$$

Diese Gleichung kombinieren wir mit dem Ausdruck für die Energie (in Abwesenheit eines Vektorpotentials)

$$W = \vec{c} \cdot \vec{p} + \beta m c^2 + V \quad (4)$$

und erhalten

$$W = \beta m c^2 + (n+1)V. \quad (5)$$

Im Spezialfall des Coulomb-Feldes ist  $n = -1$ ; dann fällt der letzte Term fort, und wir erhalten für den Erwartungswert den äußerst einfachen und exakten Ausdruck

$$\beta = \int \psi^* \beta \psi d\tau = W/m c^2. \quad (6)$$

Zum Vergleich bemerken wir, daß für ein *freies* Elektron positiver Energie

$$\beta = m c^2/W. \quad (7)$$

(6) ist formal der reziproke Wert von (7); in beiden Fällen ist  $\beta < 1$ , wie es sein muß.

## 2. Impuls-Eigenfunktionen

Die vierkomponentige Diracsche Eigenfunktion  $\psi(\vec{r})$  entwickeln wir nach Wellenfunktionen freier Elektronen, d.h. in ein Fourier-Integral

$$\psi(\vec{r}) = (2\pi)^{-3/2} \sum_{\sigma} \int d\vec{k} \varphi(\vec{k}, \sigma) u_{\sigma}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}, \quad (8)$$

wo  $d\vec{k}$  das Volumelement im Raum der Wellenzahlen  $\vec{k}$  bedeutet, und  $\sigma = 1, \dots, 4$  die zwei Vorzeichen der Energie sowie die zwei Spinrichtungen unterscheidet. Die  $u_{\sigma}(\vec{k})$  sind die (räumlich konstanten) vierreihigen Dirac-Amplituden für ein freies Elektron. Die Umkehrung von (8) ist

$$\varphi(\vec{k}, \sigma) = (2\pi)^{-3/2} \int d\vec{r} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} [u_{\sigma}^* \psi(\vec{r})], \quad (9)$$

wobei die eckige Klammer das skalare Produkt bedeutet (Summierung über die 4 Dirac-Komponenten).

## Die Diracsche Wellengleichung

$$W\psi = V\psi + \hbar c \vec{a} \cdot \vec{k} \psi + m c^2 \beta \psi \quad (10)$$

multiplizieren wir mit  $(2\pi)^{-3/2} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\sigma}^*(\vec{k})$  und integrieren über den Raum. Wir benutzen die Identität für die freien Eigenfunktionen

$$(\hbar c \vec{a} \cdot \vec{k} + \beta m c^2) u_{\sigma}(\vec{k}) = E_{\sigma}(\vec{k}) u_{\sigma}(\vec{k}), \quad (11)$$

wo  $E_{\sigma}(\vec{k})$  die Energie eines freien Elektrons der Wellenzahl  $k$  ist, d.h.

$$E_{\sigma}(k) = \pm c \sqrt{m^2 c^2 + \hbar^2 k^2}; \quad (12)$$

das Vorzeichen ist positiv für  $\sigma = 1, 2$ , negativ für  $\sigma = 3, 4$ . Der erste Term auf der rechten Seite von (10) gibt

$$V'_{\sigma} = (2\pi)^{-3/2} \int [u_{\sigma}^*(\vec{k}) \psi(\vec{r})] \cdot V(\vec{r}) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} d\vec{r}. \quad (13)$$

Wenn wir die Fourier-Komponente des Potentials einführen:

$$V(\vec{q}) = \int V(\vec{r}) e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} d\vec{r} \quad (14)$$

und (8) berücksichtigen, so ergibt sich

$$V'_{\sigma} = (2\pi)^{-3} \sum_{\tau} \int d\vec{q} V(\vec{q}) \varphi(\vec{k} - \vec{q}, \tau) [u_{\sigma}^*(\vec{k}) u_{\tau}(\vec{k} - \vec{q})]. \quad (15)$$

Für den letzten (ortsunabhängigen) Faktor führen wir die Diracsche Bezeichnung ein:

$$[u_{\sigma}^*(\vec{k}) u_{\tau}(\vec{k} - \vec{q})] = (\vec{k} \sigma | \vec{k} - \vec{q}, \tau). \quad (16)$$

Dann wird schließlich aus der Diracschen Gleichung (10):

$$[W - E_{\sigma}(\vec{k})] \varphi(\vec{k}, \sigma) = (2\pi)^{-3} \int d\vec{q} V(\vec{q}) \cdot \varphi(\vec{k} - \vec{q}, \tau) (\vec{k} \sigma | \vec{k} - \vec{q}, \tau). \quad (17)$$

Im Falle des Coulomb-Potentials  $V = -e^2/r$  ist

$$V(\vec{q}) = -4\pi e^2/q^2. \quad (18)$$

### 3. Positive Energie

Wie zu erwarten ist und wie wir im nächsten Abschnitt zeigen werden, ist die Amplitude der Zustände negativer Energie sehr klein (von der Größenordnung  $\alpha^3$ , wo  $\alpha = e^2/\hbar c$ ). Es genügt daher für die meisten Zwecke, (17) als eine Integralgleichung für  $\varphi$  mit positiver Energie zu betrachten. Für niedrige Energien  $E$  kann auch die Relativität vernachlässigt werden, und  $\varphi$  wird dann einfach die Schrödinger-Funktion im Impulsraum.

Andererseits kann für hohe Energie  $W = mc^2$  gesetzt werden. Da  $\varphi$  mit wachsendem Impuls rasch abnimmt, kann man auf der rechten Seite von (17) in erster Näherung  $\vec{k} - \vec{q} = 0$  setzen. Dann erhält man [unter Fortlassung von Index und Argument in  $E_\sigma(\vec{k})$ ]:

$$(E - mc^2)\varphi(\vec{k}, \sigma) = -(2\pi)^{-3} V(k) \sum_{\tau} (\vec{k}_\sigma | 0 \tau) \int d\vec{q}' \varphi(\vec{q}', \tau). \quad (19)$$

Das letzte Integral ist aber nach der Definition (8) im wesentlichen die Eigenfunktion am Kern, und wir erhalten

$$\varphi(\vec{k}, \sigma) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{e^2}{k^2(E - mc^2)} [u_\sigma^*(\vec{k}) \psi(0)]. \quad (20)$$

Es ist interessant, daß die höheren Fourier-Komponenten nur vom Wert der Eigenfunktion im Nullpunkt (singuläre Stelle) abhängen. Dies ist eine allgemeine Eigenschaft der Fourier-Koeffizienten. In der (hier benutzten) nicht-relativistischen Näherung ist  $\psi(0)$  nur für  $s$ -Zustände von Null verschieden, für  $l \neq 0$  muß die rechte Seite von (17) nach Potenzen von  $\vec{k} - \vec{q}$  entwickelt werden, und das Resultat enthält die erste nicht-verschwindende räumliche Ableitung von  $\psi$  nahe dem Kern. In diesem Falle fällt  $\varphi$  stärker mit zunehmendem  $k$  ab als für  $s$ -Zustände. Für  $l = 0$  kann man annehmen, daß der Spin eine bestimmte Richtung hat, z. B. die positive  $z$ -Achse; wir werden diesen Spinzustand als  $\tau = 1$  bezeichnen. Dann wird die Spinmatrix

$$(\vec{k}_\sigma | 0, \tau = 1) = \sqrt{(E + mc^2)/2E} \delta_{\sigma 1}, \quad (21)$$

was man am einfachsten durch explizite Auswertung erhält. Größen von der relativen Ordnung  $\alpha$

(mittlerer Elektronenimpuls  $\hbar q'$  dividiert durch  $mc$ ) sind vernachlässigt. Also erhalten wir

$$\varphi(\vec{k}, 1) = \frac{e^2}{\sqrt{\pi k^2(E - mc^2)}} \sqrt{\frac{E + mc^2}{E}} \psi(0), \quad (22)$$

und Null für die umgekehrte Spinrichtung  $\sigma = 2$  (in dieser Näherung).

Für nicht-relativistische Energie ist

$$E - mc^2 = \frac{1}{2} e^2 a k^2, \quad (23)$$

wo  $a$  der Bohrsche Wasserstoffradius ist; außerdem ist

$$\psi(0) = \frac{1}{\sqrt{\pi a^3 n^3}}, \quad (24)$$

wo  $n$  die Hauptquantenzahl bedeutet. Daher wird

$$\varphi = \frac{\sqrt{8}}{\pi a^{5/2} n^{3/2} k^4}. \quad (25)$$

Einen genaueren Ausdruck, der auch für  $ka$  von der Größenordnung 1 seine Gültigkeit behält, bekommt man am einfachsten durch Fourier-Entwicklung der Schrödingerschen Wasserstoff-Eigenfunktionen. Für den Grundzustand  $n = 1$  ist das Resultat

$$\varphi = \frac{\sqrt{8}}{\pi} \frac{\alpha^{5/2}}{(k^2 + \alpha^2)^2}, \quad (26)$$

wo  $\alpha = 1/a$ . Man überzeugt sich leicht, daß dieser Ausdruck normiert ist:

$$\int q^2 dk = 4\pi \int_0^\infty q^2 k^2 dk = 1. \quad (27)$$

Für relativistische Energien setzt man am besten

$$E = \varepsilon m c^2, \quad k = (mc/\hbar) \sqrt{\varepsilon^2 - 1}. \quad (28)$$

Wenn man berücksichtigt, daß

$$\frac{\hbar}{mc a} = a, \quad \frac{e^2}{mc^2 a} = \alpha^2, \quad (29)$$

wo  $\alpha$  wieder die Feinstrukturkonstante ist, so ergibt sich

$$\varphi = \frac{\alpha^{5/2}}{\pi n^{3/2}} \left( \frac{\hbar}{mc} \right)^{3/2} \frac{1}{\sqrt{\varepsilon(\varepsilon+1)(\varepsilon-1)^2}}. \quad (30)$$

Die Gesamtwahrscheinlichkeit für einen Impuls  $> mc$  ist daher von der Größenordnung  $\alpha^5$ ,

also sehr klein. Das Integral (27) konvergiert bei hohen Energien. Der Abfall von  $\varphi$  mit zunehmender kinetischer Energie  $\epsilon - 1$  und mit zunehmendem Impuls  $p = \hbar k$  ist

$$\begin{aligned}\varphi &\sim (\epsilon - 1)^{-2} \sim p^{-4} \text{ im nicht-relativistischen,} \\ &\varphi \sim (\epsilon - 1)^{-3} \sim p^{-3} \text{ im relativistischen Gebiet.}\end{aligned}\quad (31)$$

#### 4. Negative Energie

In diesem Fall erhält man aus (17) anstatt (19) die ganz ähnliche Gleichung

$$(E + m c^2) \varphi(\vec{k}, \sigma) = -(2\pi)^{-3} (4\pi e^2/k^2) \cdot \sum_{\tau} (\vec{k} \cdot \sigma | 0 \tau) \int d\vec{q}' \varphi(\vec{q}', \tau). \quad (32)$$

Für die konstante Dirac-Amplitude bei negativer Energie und positivem Spin ( $\sigma = 3$ ) wählen wir

$$\begin{aligned}u_{\sigma=3}(\vec{k}) \\ = \begin{pmatrix} E - m c^2 \\ 0 \\ -\hbar c k_z \\ -\hbar c (k_x + i k_y) \end{pmatrix} \frac{1}{\sqrt{2E(E-mc^2)}}.\end{aligned}\quad (33)$$

Diese ist orthogonal zu den Amplituden positiver Energie (für negativen Spin,  $\sigma = 4$ , entsprechend). Dann wird

$$(\vec{k}, \sigma = 3 | 0, \tau = 1) = \sqrt{\frac{E-mc^2}{2E}}, \quad (34)$$

wenn man wieder Größen der relativen Ordnung  $\hbar q'/mc$  vernachlässigt [s. Gl. (21)]. Für kleinen Impuls ( $\hbar k$  von der Größenordnung  $\alpha mc$ ) ist das Resultat nicht exakt. Wenn wir hiervon absehen, ergibt (32) mit (34)

$$\varphi_- = -\frac{e^2}{V\pi k^2(E+mc^2)} \sqrt{\frac{E-mc^2}{E}} \psi(0), \quad (35)$$

wobei die Spinrichtung dieselbe ist wie für  $\psi(0)$ . (35) unterscheidet sich von (22) nur dadurch, daß  $E + mc^2$  durch  $E - mc^2$  ersetzt ist und umgekehrt. Dies hat zur Folge, daß die negativen Komponenten niedrigen Impulses sehr viel kleiner sind als die entsprechenden Komponenten positiver Energie.

Zum Beispiel ergibt sich für nicht-relativistische Energie

$$\varphi_- = -\frac{a^3 a^{3/2}}{V8\pi a k n^{3/2}}. \quad (36)$$

Dies ist nur proportional  $k^{-1}$ , anstatt  $k^{-4}$  für positive Energie. Ferner, wenn  $ka$  von der Größenordnung 1 wird (d. h. für Impulse von der Ordnung des mittleren Impulses), wird  $\varphi_-$  von der Ordnung  $\alpha^3 \varphi_+$ . Dies ist zunächst etwas überraschend, weil die „kleinen Komponenten“ der Dirac-Funktion von der Größenordnung  $\alpha$  sind. Aber die Zerlegung in positive und negative freie Wellenfunktionen hat nichts mit großen und kleinen Komponenten zu tun. In der Tat, in erster Näherung können die kleinen Komponenten der Wasserstoff-Eigenfunktionen durch Differenzierung der großen erhalten werden<sup>7</sup>, genau wie bei den freien Eigenfunktionen positiver Energie; daher werden die kleinen Komponenten in dieser Näherung (Ordnung  $\alpha$ ) automatisch richtig gegeben durch eine Fourier-Entwicklung, in der nur freie Zustände positiver Energie berücksichtigt werden. In der nächsten Ordnung ( $\alpha^2$ ) werden nur die großen Komponenten der Eigenfunktion abgeändert, so daß man auch hier noch mit positiven freien Zuständen auskommt. Erst in der folgenden Größenordnung ( $\alpha^3$ ) erhält man eine Korrektur zu den kleinen Komponenten, die nun nicht mehr durch Differenzierung der großen erhalten werden können: Erst hier benötigt man daher Fourier-Komponenten negativer Energie. Dieser Umstand macht die Fourier-Zerlegung nützlich und ermöglicht es, für viele Zwecke die negativen Komponenten ganz zu vernachlässigen und sie für andere Zwecke nur in erster Näherung zu berücksichtigen.

Im relativistischen Gebiet wird die Komponente negativer Energie

$$\varphi_- = -\frac{a^{5/2}}{\pi n^{3/2}} \left(\frac{\hbar}{mc}\right)^{3/2} \frac{1}{V\epsilon(\epsilon-1)(\epsilon+1)^2} \quad (37)$$

und das Verhältnis [vgl. (30)]

$$\frac{\varphi_-}{\varphi_+} = -\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1}\right)^{3/2}. \quad (38)$$

Die „Gesamtwahrscheinlichkeit“, das Elektron mit negativer Energie vorzufinden, wenn das Cou-

<sup>7</sup> S. z. B. H. A. Bethe, Handb. der Physik 24, 1, Ziff. 7.

lomb-Feld plötzlich „ausgeschaltet“ wird, ist

$$\int \varphi_-^2 d\vec{k} = \frac{4}{\pi} \frac{a^5}{n^3} \int \frac{d\varepsilon}{(\varepsilon + 1)^{1/2} (\varepsilon - 1)^{1/2}} \\ = \frac{8}{15\pi} \frac{a^5}{n^3}, \quad (39)$$

also nur von der Ordnung  $\alpha^5$ . Das ist (verständlicherweise) dieselbe Größenordnung wie für die Wahrscheinlichkeit eines Impulses von mehr als  $mc$ , bei positiver Energie.

Wenn wir die Fourier-Zerlegung wieder rückgängig machen, erhalten wir für die „Komponente negativer Energie“ der Eigenfunktion am Kern

$$\psi_- = \int \varphi_- d\vec{k} \\ = -\frac{4}{n^{3/2}} \left( \frac{\hbar}{mc} \right)^{-3/2} \int \frac{\varepsilon \sqrt{\varepsilon^2 - 1} d\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 1)^2}} \\ \approx -4\sqrt{\pi} a \psi(0) \int d\varepsilon/\varepsilon. \quad (40)$$

Dieses Integral divergiert bei hohen  $\varepsilon$ , daher muß man die Eigenfunktion in endlichem Abstand  $r$  vom Kern berechnen. Das bedeutet die Einführung eines zusätzlichen Faktors  $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ , oder, nach Mittelung über die Winkel,  $(\sin kr)/kr$ . Bei hohen Energien ist  $k$  proportional  $\varepsilon$ , und das Integral konvergiert. Bei niedrigen Energien konvergiert das korrekte Integral [erster Ausdruck in (40)] sowieso. Die Auswertung ergibt

$$\psi_- = -4\sqrt{\pi} a \psi(0) \ln \left( \frac{4}{e\gamma} \frac{\hbar}{mc r} \right), \quad (41)$$

vorausgesetzt, daß das Argument des Logarithmus groß ist ( $e$  ist die Basis der natürlichen Logarithmen,  $\gamma$  die Eulersche Konstante 1,78...).

Die logarithmische Divergenz von (41) bei kleinen  $r$  entspricht dem wohlbekannten Faktor  $r^{-\alpha^2/2}$  in der Diracschen Eigenfunktion. Im Sinne unserer Näherung muß dieser Faktor nach Potenzen von  $\alpha$  entwickelt werden und wird dann ungefähr  $1 - \alpha^2 \ln r$ , wovon der zweite Term die relativistische Korrektur darstellt. Der Ausdruck (41) stimmt damit nicht genau überein, da er von der Ordnung  $\alpha \ln r$  ist anstatt  $\alpha^2 \ln r$ : Man kann aber zeigen, daß die Korrektur des positiven Teils der Eigenfunktion in erster Näherung  $\psi_-$  gerade aufhebt, so daß am Ende nur eine Korrektur der Ord-

nung  $\alpha^2$  übrig bleibt. In diesem Fall ist also die Zerlegung in positive und negative Energiekomponente nicht zweckmäßig.

### 5. Mittelwerte von kinetischer und potentieller Energie

Im folgenden wollen wir einige Mittelwerte bis zur Größenordnung der Feinstruktur genau berechnen. Es wäre im allgemeinen sehr unbequem, dies mit Hilfe der expliziten Eigenfunktion zu tun. Bei unserer Methode werden Beiträge (a) geliefert von den Komponenten positiver Energie, (b) von denen negativer Energie und (c) gemischte. Die Beiträge (b) können vernachlässigt werden, denn nach (39) ist die Gesamtwahrscheinlichkeit negativer Energie nur etwa  $\alpha^5$ ; daher ist selbst im Fall des Operators  $mc^2 \beta$  der Beitrag (b) nur höchstens  $mc^2 \alpha^5$ , also um einen Faktor  $\alpha$  kleiner als die Feinstruktur. Die Beiträge (c) sind vernachlässigbar im Fall eines Operators wie  $V$ , der selbst nur von der Größenordnung  $Ry \approx mc^2 \alpha^2$  ist, denn die gesamte negative Komponente ist nur von der Größenordnung  $\alpha^3$  [s. (36)]. Bei Operatoren wie  $mc^2 \beta$  und  $\vec{p} \cdot \vec{p}$  ist es dagegen anders, und wir werden zeigen, daß in diesem Fall der Beitrag (c) gerade von der Größenordnung  $mc^2 \alpha^4$  ist. Der Hauptbeitrag kommt natürlich von (a).

Für den Beitrag (a) erhalten wir durch Auswertung der Erwartungswerte für freie Elektronen positiver Energie z. B.:

$$\beta_+ = \int d\vec{k} \varphi_+^2(\vec{k}) \frac{mc^2}{E(\vec{k})} \\ = 1 - \int d\vec{k} \varphi_+^2(\vec{k}) \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{p}{mc} \right)^2 - \frac{3}{8} \left( \frac{p}{mc} \right)^4 \right], \quad (42)$$

wobei  $p = \hbar k$  der Impuls ist. Wenn  $\beta_+$  gleich dem Erwartungswert von  $\beta$  wäre, so würde diese Gleichung eine Beziehung zwischen dem Mittelwert von  $p^2$  und der Bindungsenergie

$$B = mc^2 - W \quad (43)$$

geben, die bis zur Größenordnung  $\alpha^4 mc^2$  korrekt wäre. Der Mittelwert von  $p^4$  muß ausgewertet werden, aber dies braucht nur in erster Näherung zu geschehen, so daß Schrödingersche Eigenfunktionen benutzt werden können: Dieses Glied ist proportional der gewöhnlichen Korrektur des Eigen-

werts, wegen der relativistischen Massenveränderlichkeit.

Im nächsten Abschnitt werden wir zeigen, daß für  $s$ -Zustände der gemischte Beitrag ( $c$ ) den Wert hat:

$$\begin{aligned} \beta_{+-} &= \int d\vec{k} \varphi_+(\vec{k}) \varphi_-(\vec{k}) (\vec{k} + |\beta| \vec{k}^-) \\ &= -\frac{1}{2} m c^2 a^4 n^{-3}. \end{aligned} \quad (44)$$

Für Zustände  $l \neq 0$  ist der gemischte Beitrag wahrscheinlich Null. Infolgedessen bekommen wir aus (42) und (44)

$$\begin{aligned} \beta &= W/m c^2 = 1 - B/m c^2 = \beta_{+-} + \beta_{+-} \\ &= 1 - \int d\vec{k} \varphi_+^2(\vec{k}) \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{p}{m c} \right)^2 - \frac{3}{8} \left( \frac{p}{m c} \right)^4 \right] \\ &\quad - \frac{1}{2} a^4 n^{-3} \delta_{l0}. \end{aligned} \quad (45)$$

Nun können wir etwa die mittlere kinetische Energie berechnen. Relativistisch gilt für ein freies Elektron

$$E_{\text{kin}} = E - m c^2 = \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2} + \dots \quad (46)$$

Die mittlere kinetische Energie wird dann mit Hilfe von (45):

$$\begin{aligned} \bar{E}_{\text{kin}} &= \int d\vec{k} \varphi_+^2(\vec{k}) \left( \frac{p^2}{2m} - \frac{1}{8} \frac{p^4}{m^3 c^2} \right) \\ &= B + \frac{\bar{p}^4}{4m^3 c^2} - \frac{1}{2} m c^2 a^4 n^{-3} \delta_{l0}. \end{aligned} \quad (47)$$

Hierin kann der Mittelwert von  $p^4$  unrelativistisch berechnet werden. Für die Bindungsenergie können wir ihren relativistischen Wert einsetzen:

$$B = Ry/n^2 + B_{\text{rel}} + B_{\text{spin}} - B_{\text{Dar}}, \quad (48)$$

wo  $B_{\text{rel}}$  der Beitrag der relativistischen Massenveränderlichkeit ist

$$B_{\text{rel}} = \frac{\bar{p}^4}{8m^3 c^2} = \frac{m c^2 a^4}{2n^3} \left( \frac{1}{l + \frac{1}{2}} - \frac{3}{4n} \right), \quad (49)$$

$B_{\text{spin}}$  der Beitrag der Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn

$$B_{\text{spin}} = \frac{m c^2 a^4}{2n^3} \left( \frac{1}{j + \frac{1}{2}} - \frac{1}{l + \frac{1}{2}} \right) \quad (l \neq 0) \quad (50)$$

und  $B_{\text{Dar}}$  die von Darwin zuerst gefundene spezifische Korrektur für  $s$ -Terme:

$$B_{\text{Dar}} = \frac{1}{2} m c^2 a^4 n^{-3} \delta_{l0}. \quad (51)$$

Bis auf das Vorzeichen ist dies genau gleich dem gemischten Matrixelement (44). Wenn man (48) in (47) einsetzt, so findet man

$$\bar{E}_{\text{kin}} = Ry/n^2 + 3 B_{\text{rel}} + B_{\text{spin}} - 2 B_{\text{Dar}}. \quad (52)$$

Es ist interessant, daß die relativistische Massenkorrektur hier mit einem Faktor 3 auftritt.

Der Absolutbetrag der mittleren potentiellen Energie ist

$$\begin{aligned} -\bar{V} &= B + \bar{E}_{\text{kin}} \\ &= 2 Ry/n^2 + 4 B_{\text{rel}} + 2 B_{\text{spin}} - 3 B_{\text{Dar}} \quad (53) \\ &= 2 B + 2 B_{\text{rel}} - B_{\text{Dar}}. \end{aligned}$$

Die (absolute) potentielle Energie beträgt allgemein, infolge relativistischer Effekte, mehr als das Doppelte der Bindungsenergie.

Schließlich können wir dann noch den Erwartungswert des Operators  $\vec{a} \cdot \vec{p}$  berechnen, der in der Dirac-Gleichung vorkommt. Und zwar kann das auf verschiedene Weise geschehen: Einmal kann man sich darauf berufen, daß für freie Elektronen positiver Energie  $\vec{v}$  die Bedeutung  $\vec{v}/c$  hat, wo  $\vec{v}$  die Geschwindigkeit ist, so daß

$$\vec{a} \cdot \vec{p} = \frac{v \vec{p}}{c} = \frac{c p^2}{E} = \frac{p^2}{2m c} \left( 1 - \frac{p^2}{2m^2 c^2} \right) \quad (54)$$

ist. Außerdem muß man im Fall von  $\vec{a} \cdot \vec{p}$  auch die Übergangselemente von positiver zu negativer Energie berücksichtigen, da die Übergangselemente von  $\vec{a}$  groß (etwa 1) sind. Und zwar ist das Matrixelement

$$\begin{aligned} (-|c \vec{a} \cdot \vec{p}|+) &= (-|E - \beta m c^2|+) \\ &= -m c^2 (-|\beta|+) = -m c v, \end{aligned} \quad (55)$$

wo  $v$  die Geschwindigkeit des Elektrons ist. (Das Matrixelement der Energie zwischen den beiden

Zuständen + und - verschwindet.) Für einen gebundenen Zustand braucht man dann nur den Mittelwert von (54) zu bilden und  $m c^2 \beta_{+-}$  nach (44) zu subtrahieren.

Die zweite Methode zur Berechnung des Erwartungswerts von  $\vec{a} \cdot \vec{p}$  folgt aus dem Virialsatz (3), demzufolge

$$c \vec{a} \cdot \vec{p} = -\bar{V} \quad (56)$$

ist. Dies ist natürlich noch einfacher; das Resultat ist dasselbe wie vorher.

## 6. Die gemischten Matrix-Elemente von $\beta$

Im vorigen Abschnitt benötigten wir das Übergangs-Matrixelement von  $\beta$  zwischen Zuständen positiver und negativer Energie. Bei freien Elektronen besteht ein solches Matrixelement nur zwischen Zuständen gleichen Impulses; es hat den Wert

$$(\vec{k} + |\beta| \vec{k}) = v/c. \quad (57)$$

Dies folgt entweder durch direkte Ausrechnung, oder daraus, daß das Diagonalelement von  $\beta$  nach (7) gleich  $m c^2/W = \sqrt{1 - v^2/c^2}$  ist, zusammen mit der Vollständigkeitsrelation

$$\sum_{\sigma=1}^4 (\vec{k} + |\beta| \vec{k}_{\sigma})^2 = 1. \quad (58)$$

Der „gemischte“ Beitrag zum Erwartungswert von  $\beta$  ist also

$$\beta_{+-} = \int d\vec{k} \varphi_+^*(\vec{k}) \varphi_-(\vec{k}) v/c. \quad (59)$$

Wenn man  $\varphi_+$  aus (25),  $\varphi_-$  aus (36) und für  $v/c$  den nicht-relativistischen Ausdruck  $\hbar k/mc$  einsetzt, so gibt das:

$$\begin{aligned} \beta_{+-} &= -\frac{4\pi}{\pi^2} \frac{a^3}{a^2 n^3} \int \frac{k^2 dk}{k^5} \frac{\hbar k}{mc} \\ &= -\frac{4}{\pi} \frac{a^4}{n^3} \int \frac{dk}{a k^2}. \end{aligned} \quad (60)$$

Dieses Integral divergiert bei kleinen  $k$ . Das bedeutet einmal, daß es gerechtfertigt war, die nicht-relativistischen Ausdrücke für  $\varphi_+$ ,  $\varphi_-$  und  $v/c$  zu benutzen. Andererseits kann man aus (60) nur die

Größenordnung von  $\beta_{+-}$  abschätzen, nämlich indem man für die untere Grenze von  $ka$  etwa den Wert 1 einsetzt, da für  $ka \approx 1$  beträchtliche Abweichungen von (25) und (36) eintreten [vgl. (26)]. Man erhält dann

$$\beta_{+-} \approx -a^4 n^{-3}. \quad (61)$$

Zur genauen Berechnung von  $\beta_{+-}$  reichen unsere Formeln (25) und (36) nicht aus, wir müssen auch die Funktionen  $\varphi_+$  und  $\varphi_-$  für kleine  $ka$  kennen. Die folgende Methode führt hier zum Ziel, allerdings nur wegen der speziellen Form der Matrixelemente (57). Zunächst ist allgemein nach (17):

$$(W + E(\vec{k})) \varphi_-(\vec{k}) = (2\pi)^{-3} \int d\vec{q} V(\vec{q}) \cdot \varphi_+(\vec{k} - \vec{q}) [u_-^*(\vec{k}) u_+(\vec{k} - \vec{q})]. \quad (62)$$

Der letzte Faktor (Matrixelement) läßt sich berechnen; wenn man den Spin für beide Zustände in der positiven  $z$ -Richtung wählt [vgl. (33)], erhält man

$$\begin{aligned} &[u_-^*(\vec{k}) u_+(\vec{k} - \vec{q})] \\ &= \frac{\hbar}{2mc\kappa} [\vec{k} \cdot \vec{q} + i(\vec{k} \times \vec{q})_z]. \end{aligned} \quad (63)$$

Im Falle eines  $s$ -Zustandes hängt nun  $\varphi_+$  nur vom Absolutwert seines Arguments ab; in diesem Fall trägt nur der Term  $\vec{k} \cdot \vec{q}$  in (63) zu (62) bei, und da nur Zustände mit kleinem  $k$  ( $\ll mc/\hbar$ ) von Interesse sind, erhalten wir

$$\begin{aligned} \varphi_-(\vec{k}) &= \frac{\hbar}{(2\pi)^3 (2m)^2 c^3} \\ &\cdot \int \frac{\vec{k} \cdot \vec{q}}{k} V(\vec{q}) \varphi_+(\vec{k} - \vec{q}) d\vec{q}. \end{aligned} \quad (64)$$

Im Falle  $l \neq 0$  trägt wahrscheinlich auch das Vektorprodukt  $\vec{k} \times \vec{q}$  bei; dieser Beitrag hängt wahrscheinlich mit der Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn zusammen. Wir haben diesen Fall jedoch nicht im einzelnen verfolgt.

Setzen wir (64) in (59) ein, und setzen wir für  $v/c$  wieder den nicht-relativistischen Wert  $\hbar k/mc$ , so hebt sich der Faktor  $k$  heraus und wir erhalten

$$\beta_{+-} = \frac{\hbar^2}{(2\pi)^3 4 m^3 c^4} \int d\vec{k} \varphi_+^*(\vec{k}) \vec{k} \cdot \int V(\vec{q}) \varphi_+(\vec{k} - \vec{q}) \vec{q} d\vec{q}. \quad (65)$$

Das zweite Integral hat nach (13) und (15) den Wert

$$-(2\pi)^{3/2} i \int \text{grad } V\psi e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}. \quad (66)$$

Dann läßt sich auch das Integral über  $\vec{k}$  auswerten:

$$\int \vec{k} \varphi_+^*(\vec{k}) d\vec{k} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} = (2\pi)^{3/2} i \text{grad } \psi, \quad (67)$$

so daß

$$\begin{aligned} \beta_{+-} &= \left(\frac{\hbar}{mc}\right)^2 \frac{1}{4mc^2} \int \text{grad } \psi \cdot \text{grad } V\psi d\vec{r} \\ &= -\frac{1}{8mc^2} \left(\frac{\hbar}{mc}\right)^2 \int \Delta V \psi^2 d\vec{r} \\ &= -\frac{4\pi e^2}{8mc^2} \left(\frac{\hbar}{mc}\right)^2 \psi^2(0), \end{aligned} \quad (68)$$

wobei in der letzten Zeile für  $V$  speziell das Coulomb-Potential im Wasserstoffatom eingesetzt ist. Setzt man dann noch für  $\psi(0)$  den Wert (24) ein, so ergibt sich

$$\beta_{+-} = -\frac{1}{2} a^4 n^{-3}. \quad (69)$$

Dies ist von der Größenordnung (61); der Wert (69) wurde im vorigen Abschnitt benutzt.

## Der Absorptionskoeffizient an der langwelligen Grenze des kontinuierlichen Röntgenspektrums

Von GERHARD ELWERT\*

(Z. Naturforschg. 3a, 477—481 [1948]; eingegangen am 27. August 1948)

In der Astrophysik wird für den Absorptionskoeffizienten am langwelligen Rand des kontinuierlichen Röntgenspektrums teils die korrespondenzmäßig-klassische, teils eine wellenmechanische Formel verwendet. Im folgenden wird im Anschluß an Arbeiten von Sommerfeld ein Ausdruck abgeleitet, der diese beiden Formeln als Grenzfälle enthält und damit ihren Zusammenhang und ihren Gültigkeitsbereich klärt.

Bei der theoretischen Behandlung verschiedener Fragen der Astrophysik ist die Kenntnis der Grundvorgänge der Strahlungsemision und -absorption von Bedeutung. Zum Beispiel kommt das Gleichgewicht der Sternatmosphären durch das Zusammenwirken von Gravitation, Gas- und Strahlungsdruck zustande. Zur Berechnung des letzteren benötigt man den Wirkungsquerschnitt für Strahlungsemision bzw. -absorption, insbesondere für den Grundvorgang eines Strahlungsübergangs im kontinuierlichen Spektrum<sup>1</sup>.

Neuerdings spielt derselbe atomphysikalische Prozeß auch in der Theorie der kosmischen Kurzwellenstrahlung eine Rolle. Diese geht von spektroskopischen Beobachtungen aus, nach denen sich in der Milchstraße ein interstellares Gas befindet, das hauptsächlich aus ionisiertem Wasserstoff besteht.

Beim Zusammenstoß der freien Elektronen mit den Atomkernen muß sich dann derselbe Grundvorgang abspielen: Die Elektronen werden im Feld der Atomkerne abgelenkt und gebremst, es entsteht das kontinuierliche Röntgenspektrum. Seine Frequenzen sind nach unten hin nicht begrenzt. Bei der kosmischen Kurzwellenstrahlung beobachtet man nun den Frequenzbereich, der im Gebiet der Radiowellen liegt. Zur Berechnung der Energie der Strahlung braucht man, neben der Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen, wieder den Wirkungsquerschnitt für Emission bzw. Absorption<sup>2</sup>.

Dieser Wirkungsquerschnitt  $\mu$  ist schon vor Aufstellung der Quantentheorie von Kramers<sup>3</sup> auf Grund des Korrespondenzprinzips aus der

<sup>1</sup> L. G. Henley u. P. C. Keenan, Astrophys. J. 91, 625 [1940]; A. Unsöld, Naturwiss. 33, 37 [1946] u. 34, 184 [1947].

<sup>2</sup> H. A. Kramers, Philos. Mag. J. Sci. 46, 836 [1923].

\* Anschrift: Tübingen, Linsenbergstr. 40.

<sup>1</sup> Vgl. A. Unsöld, Physik der Sternatmosphären, mit besonderer Berücksichtigung der Sonne, 1938.